

REMARKS

Claims 3, 5-8, 10-13 and 26-34 and 37, as amended, remain herein. Claims 26-34 have been cancelled.

Claims 3, 5-8, 10-13, 26-34 and 37 were rejected under 35 U.S.C. § 103(a) over Sakai et al. U.S. Patent Application Publication 2002/0136922 with evidence from Hosokawa et al. U.S. Patent 7,087,322. The Office Action alleges that Sakai discloses a light-emitting layer material (bisanthracene compound 6-1), a first dopant (DPVDPAN), and a second dopant (DMPAVB). In addition, the Office Action alleges that Sakai suggests the use of lower amounts of DPVDPAN.

Applicants' claims 26 and 35 recite an organic electroluminescence element comprising: a pair of electrodes, and a light emitting layer provided between the pair of electrodes, the layer comprising a light-emitting-layer material, a first dopant and a second dopant that satisfy the following relations:  $EV0 > EV1$  and  $EV0 > EV2$ ;  $EC0 \geq EC1$  and  $EC0 > EC2$ ;  $EG0 > EG1 \geq 2.6$  eV and  $EG0 > EG2 \geq 2.8$  eV, wherein each of the first dopant and the second dopant comprises 20 wt% or less of the light emitting layer.

Contrary to the assertion in the Office Action, Sakai nowhere suggests the use of DPVDPAN in 20 wt% or less. Paragraphs [0015] and [0033] of Sakai, which are cited as allegedly supporting a lower content of DPVDPAN, are reproduced below:

[0015] The compound represented by general formula (1) may be used singly or in combination of two or more.

...

[0033] In the organic EL device of the present invention, it is preferable that the ratio of the amount by weight of the light emitting material to the amount by weight of the bis-condensed aromatic cyclic compound in the layer of organic compounds is in the range of

100:1 to 40:60 since the crystallization of the layer of organic compounds can be efficiently suppressed in driving the device for a long time or under change in the thermal environment without influence on the electric properties or the life of the device.

Paragraph [0015] of Sakai suggests the use of DPVDPAN in combination with another material but nowhere suggests the use of DPVDPAN in 20 wt% or less. Paragraph [0033] of Sakai suggests that the content of DPVDPAN ranges from 40 to 100%. The Office Action speculates that if two light emitting compounds are used, each would be in a content of 20%. However, this reasoning assumes that the total level of light emitting material would be 40%. It is clear that DPVDPAN is used as a host material not as a dopant in Sakai. The bis-condensed aromatic cyclic compound is used in a content of 1 to 60% for the purpose of suppressing crystallization in the light emitting layer (see Sakai at Paragraph [0016]). All the examples in Sakai disclose the use of light emitting material of formula (1) (e.g., DPVDPAN) at a content of 49% or more. Sakai nowhere suggests the use of DPVDPAN as a dopant. A dopant performs a different function from a host material.

When the content of the dopant is too high, the molecules of the dopant contact each other, thereby causing concentration quenching. See, e.g., U.S. Patent Application Publication 2002/030441 at ¶ [0017]; U.S. Patent 6,447,934 at column 7, lines 64-67. See also, pages 52-53 of the enclosed Organic Electroluminescence Technology and Material Development article (see page including English translations). The article shows that luminescent efficiency is significantly reduced at dopant concentration of 20 wt% or more.

Differences in concentration are not obvious when there is evidence indicating such concentration is important to proper functioning of the invention. See MPEP § 2144.05(II)(A). In this case, applicants' specification explains that:

In this technique, however, the light emitting layer captures both kinds of charges of holes and electrons by using a single luminescent dopant; therefore, the luminescent wavelength therefrom is inconveniently long. In other words, when materials are selected respectively in order to make the injection efficiency of charges from electrodes good, the energy gap between the valence electron level of the selected hole transporting material and the conductive level of the selected electron transporting material becomes about 2.5 eV or less, so as to cause a problem that light having a longer wavelength than yellowish green wavelengths is emitted.

In order to make the durability of an organic EL element longer, a luminescent dopant having an electron trapping property is added thereto. When the addition concentration thereof is increased to sufficiently obtain the advantageous effect of the dopant, the electron trapping property becomes stronger so as to cause a problem that the driving voltage of the organic EL element becomes high.

Further, when the addition concentration becomes larger, the molecules of the dopant contact each other, thereby causing concentration quenching to result in a problem that the efficiency of the organic EL element becomes low.

...

A dopant needs to be added up to a concentration that the dopant can sufficiently capture holes injected into the light-emitting-layer material. In the case that two kinds of dopants having the above-mentioned relations are added, the concentration of the each of the dopants is relatively smaller than in the case that only one kind of dopant is added. It is therefore possible to restrain concentration quenching based on contact between the dopants. For this reason, the durability of the organic EL element can be made long.

...

The amounts of the first and second dopants added to the whole of the light emitting layer are each preferably 20% or less by weight, in particular preferably from 1 to 10% by weight. If each of the amounts is more than 20% by weight, the concentration of the dopant is too high so that the luminescent efficiency may lower.

Applicants' specification, page 4, lines 4-28; page 13, line 29 to page 14, line 8; and page 26, lines 21-26 (emphasis added here). Thus, a person of ordinary skill in this art would not view Sakai's use of DPVDPAN as a dopant, but as a host, because of its content and because of the phenomenon of concentration quenching. Furthermore, Sakai's Example 1 demonstrates the significance of dopant concentration. The device of Sakai's Example 1 has a driving voltage of

7V while applicants' Example 1 which also includes DPVDPAN has a much lower driving voltage of 5 V, which demonstrates the superiority of applicants' claimed invention over Sakai.

In addition, Sakai nowhere discloses the use of two dopants. Applicants' use of specific amounts of two dopants which have specific valence electron levels, specific conduction levels, and specific energy gaps relative to the light emitting material, is not obvious and achieves an organic electroluminescence element having unexpectedly superior luminance, efficiency, and durability (compare applicants' Examples 1-5 to Comparative Examples 2, 4, 6 and 9 in Table 3, at pages 49-50 of applicants' specification).

Furthermore, Sakai does not disclose applicants' claimed relationship  $EC0 \geq EC1$ . The Office Action alleges that a difference of 0.07 eV between EC0 and EC1 is obvious and that a person of ordinary skill in the art would expect that the device would function in a similar manner to a device in which  $EC0 = EC1$ . However, as explained in applicants' specification, the conduction level of the dopant is lower than that of the light-emitting-layer material.

As shown in FIG. 2, in this light emitting layer, the conduction level EC0 of the light-emitting-layer material is not less than the conduction level EC1 of the first dopant and the conduction level EC2 of the second dopant. That is, the relation of  $EC0 \geq EC1$ , EC2 is satisfied. The purpose of this is to cause each of the dopants not to capture electrons. The element having such a structure can be driven at a low voltage.

Applicants' specification, page 13, lines 13-20 (emphasis added here). Because the conduction level of DPVDPAN is higher than that of the alleged light-emitting-layer material, DPVDPAN is not prevented from capturing electrons and the driving voltage becomes high. See, e.g., Example 4 in which the claimed conduction level relationship is not satisfied. Compared to applicants' Example 1, Example 4 exhibits lower light emitting efficiency even at a higher driving voltage (see Table 3 at pages 49-50 of the specification).

Thus, Sakai does not disclose all elements of applicants' claimed invention, or disclose

anything that would have suggested applicants' claimed invention to one of ordinary skill in this art. Further, there is no disclosure or teaching in Sakai, or otherwise in this record, that would have suggested the desirability of combining any portions thereof effectively to anticipate or suggest applicants' presently claimed invention. For all the foregoing reasons, applicants respectfully request reconsideration and withdrawal of this rejection.

Accordingly, all claims are now fully in condition for allowance and a notice to that effect is respectfully requested. The PTO is hereby authorized to charge/credit any fee deficiencies or overpayments to Deposit Account No. 19-4293. If further amendments would place this application in even better condition for issue, the Examiner is invited to call applicant's undersigned attorney at the number listed below.

Respectfully submitted,

STEPTOE & JOHNSON LLP

Date: December 16, 2010

Houda MORAD  
Roger W. Parkhurst  
Reg. No. 25,177  
Houda Morad  
Reg. No. 56,742

STEPTOE & JOHNSON LLP  
1330 Connecticut Avenue, NW  
Washington, DC 20036  
Tel: 202-429-3000  
Fax: 202-429-3902

# 有機EL技術と材料開発

## Organic Electroluminescence Technology and Material Development

監修：佐藤佳晴

シーエムシー出版



## 1.2.2 電気化学的安定性

電気化学的劣化、即ち、通電により素子を構成する有機材料が化学的に変化（分解）すること、初期の正孔輸送材料（ヒドラゾン化合物）で観測された<sup>1)</sup>。正孔輸送層に芳香族ジアミン（例えば、 $\alpha$ -NPD）を、発光層にAlq<sub>3</sub>を用いることで明らかに電気化学的劣化はみられなくなつたが、多くの駆動寿命測定において、長期の輝度低下は駆動時間に逆比例することから、何らかの通電荷荷に依存する劣化過程があると推測される。Alq<sub>3</sub>は電子輸送層に用いられているが、溶液でのサイクリックボルタメトリーにおいて、還元サイクルにおいて、還元サイクルが不安定なことが報告されていることから<sup>2)</sup>、固体状態においてもこの不安定性が存在する可能性がある。Alq<sub>3</sub>については、ゼロックスのグループにより、正孔電流により蛍光性が失われていくという報告がされている<sup>3)</sup>。

## 1.3 有機EL材料の使いこなし技術

## 1.3.1 ドーピング

長寿命化の一つのポイント、発光層への色素ドーピングである。ドーピングしない素子でも長寿命化の報告はあるが、実用性能（輝度及び半減時間）に達しているのはドーピングしたものが多く、序章で示した駆動寿命データは、低分子系の素子については、ほとんどがドーピングした素子の駆動試験による結果である。

有機EL素子で最初の実用寿命特性が報告されたのはルブレンドープ素子である。その後ルブレンドープに関しては、長寿命化の報告が続き、この色素の有用性が明らかになった。加えて、ルブレンドープは、他の蛍光色素と比較して例外的な挙動を示す。それは、温度消光が10%程度の高温度においても顕著でない点である。クマリンやDCMという代表的なレーザ色素の最高温度は、1%程度のものが多いのと対照的である。このことは、ルブレンドープの分子構造に深く関わっている。ルブレンドープ分子においては、ナフタセン骨格に4個のフェニル基が置換しているが、これらのフェニル基同士は立体障害により互いに回転した構造になり、分子全体としては平面構造とはなっていない。このために、分子間の相互作用が弱まり、二重体形成が抑制され、温度消光しにくくなっている<sup>4)</sup>と解釈できる。

もう一つルブレンドープに特徴的なのは、同等の正孔及び電子移動度を有する、つまり、両極性の材料である点である。また、HOMO及びLUMO準位が、ホスト材料であるAlq<sub>3</sub>のHOMO-LUMOギャップのはほぼ中間に位置し、正孔及び電子トラップとして機能し、再結合中心として効率よく機能する点である（図2参照）。さらに、サイクリックボルタメトリーにおいても、可逆な酸化及び還元サイクルを示し、電気化学的に劣化することが少ないと考えられる。また、温度消光も示さないことから、ルブレンドープ素子の発光輝度は温度依存性を示さず、高温駆動特性も良好である。比較のために示したジメチルナクリドン(DMQA)のHOMO準位は、Alq<sub>3</sub>のHOMO

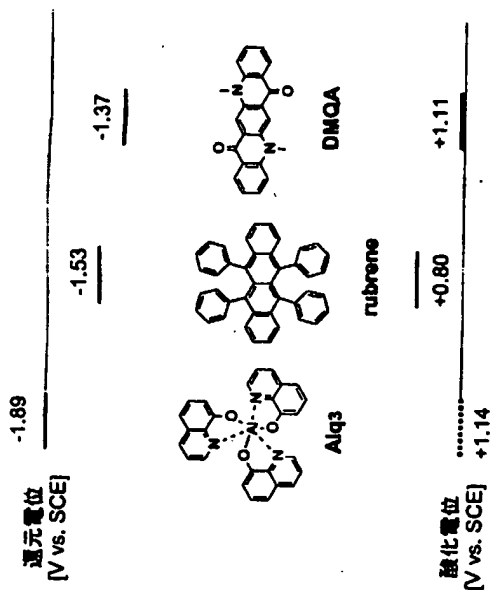


図2 発光層ホストとドーパントのエネルギー準位

準位に近接しており、再結合型の発光機構を想定すると、ルブレンドと比較して有利とは言えない。発光機構はまた、劣化機構にも関わっている。すでに指摘したようにAlq<sub>3</sub>は酸化劣化すると考えられるので、ドーパントが酸化に対して安定でかつ、正孔を効率よくトラップすることができれば、Alq<sub>3</sub>が酸化劣化する確率が減少すると考えられる。

## 1.3.2 混合ホスト

ドーピング機構のところでも述べた様に、Alq<sub>3</sub>はホスト材料として酸化に対して弱いという欠点を有すると想定される。ドーパントは濃度が小さいために、ドーピングによるAlq<sub>3</sub>の酸化劣化抑制には限界がある。さらなる改善の方向性として、酸化に強い正孔輸送性のドーパント材料を、より高温度でドーピングすることであるが、発光ドーパントの場合、一般に、温度消光現象が高温度では起き、蛍光量子効率が大きく低下するので、ドーパントの分子設計そのものを見直す必要がある。

発光層中にドーパントとは異なる正孔輸送材料を混合して、Alq<sub>3</sub>の電子輸送性とバランスをとるながら、Alq<sub>3</sub>自体の酸化劣化を防ぐ試みが行われている。図3に発光層を上記の観点から検討した例を示す<sup>5)</sup>。コダック社の最初の報告は、正孔輸送層と発光層（電子輸送層）を2層に分けることが本質であったが、この研究報告では、通常のヘテロ接合を、材料組成にしたもの、完全に混合したものと比較している。駆動寿命の長さは、ヘテロ接合く傾斜組成く混合、の順になっており、発光層の組成を根本的に検討することにより、長寿命化の方向性が確認できたと言



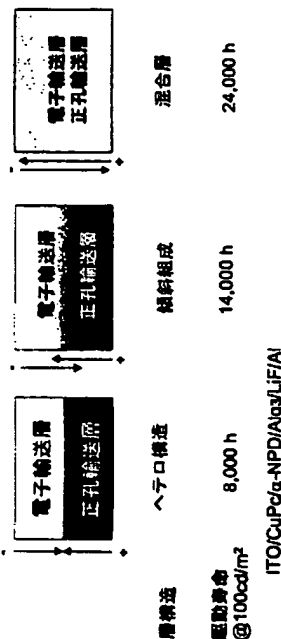
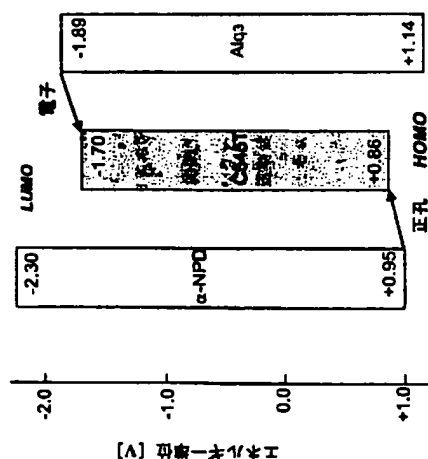
図3 発光層の設計例<sup>10)</sup>

図4 混合発光層におけるエネルギー準位

える。混合発光層の考え方は、モトローラ社からすでに報告されており<sup>10)</sup>、DMQAをドーパントして、α-NPDとAlq<sub>3</sub>の1:1の混合発光層を用いて、長寿命化が達成されている。

混合発光層に用いられている各材料のエネルギー準位を図4に示す。ホスト材料であるα-NPDは正孔をそのHOMO準位を通して輸送し、Alq<sub>3</sub>は電子をそのLUMO準位を越えて輸送する。ドーパントであるクマリン色素（C545T）において、正孔はα-NPDからC545Tへ、電子はAlq<sub>3</sub>からC545Tへと移り、再結合がドーパント上で起こると考えられる。この機構は、従来の、ホスト型再結合発光において、ホストは必ずしも同一材料である必要はなく、適切なHOMO-LUMO準位を有する材料であれば、2元系にすることも可能なことを示している。これは、機

能分離という考え方であり、劣化をともなう正孔輸送（酸化過程）を行わなくて済むという点で、長寿命化が達成されていると考えられる。

高分子材料を用いた有機EL素子では、単一の高分子材料に側鎖等により異なる電荷輸送機能を有する基を導入して、正孔も電子も輸送できるバイポーラーな材料設計が検討されている。異なる機能を有する材料を混合組成物とする考え方は、極めて現実的なアプローチであるが、3元系以上となるので、真空蒸着法では3元同時蒸着といった操作を制御することが求められる。この点においては、湿式プロセスの方が、多成分系統の作製には適していると言える。

混合発光層の概念は、今後、材料開発及びプロセス開発の対象となることが、長寿命化の観点からは予想される。

#### 1.4 電極界面の制御

素子の劣化を考える上で、電荷バランスが重要なことが前節で示された。発光層をバイポーラー特性を示すように設計することが一つの条件であるが、発光層への正孔及び電子の注入条件が制御できることも重要になってくる。

ITO電極からの正孔注入に関しては、第5章で述べられるが、素子構造上、正孔注入層は最初の有機層となるので、耐熱性の観点からも非常に重要な層である。

もう一つの大きな問題点として、陰極界面が挙げられる。これは有機薄膜が電気的にオーミックコンタクトににくいという点と、物理的な付着力が弱いという点を含んでいる。電気的なコンタクトに関しては、適切な界面層を電極界面に設けることにより、大きく改善できることが実証されている。陰極と有機層の界面に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を0.5nm程度の極薄膜として設けることにより、電子注入障壁が下げられることが報告されている<sup>11)</sup>。LiF界面層では電子注入の促進が実験結果として得られているが、このことは、UPS測定で観測されたAlq<sub>3</sub>のHOMO/LUMOレベルのシフトで説明できる。

上記の陰極界面層が駆動安定性に与える影響については、従来のMgAg及びAl/Li合金系陰極材料と比較して、十分なデータが報告されていないのが現状である。金属原子が直接有機膜とコンタクトし反応することが報告されているので、陰極界面層の存在はこの界面の反応を抑制する手法として有用であるかもしれない。今後の劣化との関連に関する研究がさらに必要である。

リン発光素子の劣化機構については、発光機構とともにまだ十分に解明されたとは言えないが、陽極バンプ層の導入と正孔阻止材料の改良により、駆動寿命は改善されている<sup>12)</sup>。但し、同じ電流密度で蛍光素子と比較するとまだ耐久性が十分でないと言え、ドーパントであるIr(ppp)錯体については、電気化学的測定により酸化・還元ともに可逆であることがわかっている。従って、現在までの検討では、長寿命化には正孔阻止材料及びホスト材料の検討を必要とする。従来

の蛍光発光素子についての劣化検討の結果が、リン発光素子の長寿命化に大いに役立つことが期待される。

## 文 献

- 1) E.M. Han, L.M. Do, N. Yamamoto and M. Fujihira, *Synth. Met.*, 273, 202 (1996)
- 2) M. Fujihira, L.M. Do, A. Koike and E.M. Han, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1787 (1996)
- 3) Y. Sato, S. Ichinosawa and H. Kanai, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 4, 40 (1998)
- 4) Y. Sato and H. Kanai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 253, 143 (1994)
- 5) J. McElvain, H. Antoniadis, M.R. Hueschen, J.N. Miller, D.M. Roitman, J.R. Sheats and R. L. Moon, *J. Appl. Phys.*, 80, 6002 (1996)
- 6) J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem and J. A. Gottia, *J. Appl. Phys.*, 79, 2745 (1996)
- 7) C. Adachi, K. Nagai and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2679 (1995)
- 8) 河原山, 大石, 斎藤, 長谷川, 月刊ディスプレイ, 4, 59 (1998)
- 9) 川見, 内藤, 大畑, 仲田, 第45回応用物理学関係学術連合講演会, 29p-G-10 (1998)
- 10) E.I. Haikal, A. Curioni, P.F. Seidler and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1151 (1997)
- 11) K. Naito, *Chem. Mater.*, 6, 2343 (1994)
- 12) Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami and K. Imai, *J. Lumin.*, 72-74, 985 (1997)
- 13) H. Spreitzer, H. Vestweber, P. Stöbel and H. Becker, *Proc. SPIE* 2000, 4105, 125 (2000)
- 14) 上村, 奥田, 上野, 小野, 南, SEIテクノニカルレビュー, 158, 61 (1999)
- 15) H. Mureta, C.D. Merritt, H. Inada, Y. Shirota and Z.H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3252 (1999)
- 16) J.D. Anderson, E.M. McDonald, P.A. Lee, M.L. Anderson, E.L. Ritchie, H.K. Hall, T. Hopkins, E.A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S.R. Marder, G.E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R.M. Wightman and N.R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9646 (1998)
- 17) H. Aziz, Z.D. Popovic, N-X. Hu, A-M. Hor and G. Zu, *Science*, 283, 1900 (1999)
- 18) A.B. Chwang, R.C. Kwong and J. Brown, *Proc. SPIE*, 4800, 55 (2003)
- 19) V-E. Choong, S. Shi, J. Curless, C-L. Shieh, H-C. Lee, F. So, J. Shen and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 172 (1999)
- 20) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron Devices*, 44, 1245 (1997)

- 21) L.S. Hung, C.W. Tang and M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152 (1997)
- 22) T. Watanabe, K. Nakamura, S. Kawami, Y. Fukuda, T. Tsuji, T. Wakimoto and S. Miyaguchi, *Proc. SPIE* 2000, 4105, 175 (2000)

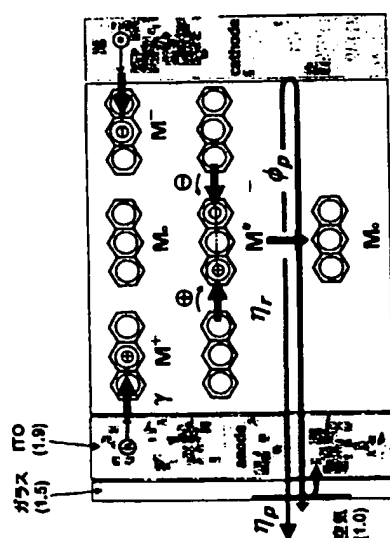
## 第2章 高発光効率化技術

## 1 リン光EL素子の原理と発光機構

## 1.1 Introduction

河村祐一郎<sup>1)</sup>、合志憲一<sup>2)</sup>、安達千波矢<sup>3)</sup>

図1に有機EL素子の発光メカニズムを示す。陽極からホールを陰極から電子を注入し、注入された電子とホールは有機層内を輸送され、ある分子において再結合を起こし分子励起子が生成される(図1)。この際に、電子とホールのスピンの組み合わせには4つの固有状態が存在し(図2)、三重項励起子と三重項励起子が1:3の割合で生成される<sup>1)</sup>。そのために、蛍光をEL



$$\eta_{ex} = \eta_{in} \eta_p \phi_p \eta_p$$

γ: 電荷注入・輸送・再結合過程  
 $\eta_{in}$ : 励起子生成効率  
 $\eta_p$ : 電荷輸送効率  
 $\phi_p$ : 電荷再結合効率  
 $\eta_p$ : 光取り出し効率

図1 有機EL素子の電荷注入・輸送・再結合過程

- 1 Yuichiro Kawamura (独) 科学技術振興機構
- 2 Kenichi Goushi 千歳科学技術大学大学院 光科学研究科
- 3 Chihaya Adachi 千歳科学技術大学 光科学部 物質光科学科 教授 (独) 科学技術振興機構

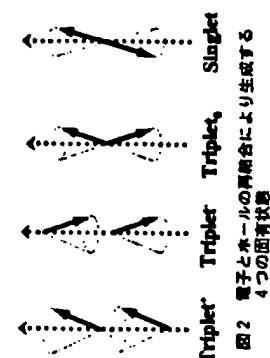


図2 電子とホールの再結合により生成する4つの固有状態

に用いる場合は励起子生成効率が25%、リン光をELに用いる場合は75%~100%と大幅に励起子生成効率が向上することになる。現在、現在では、Ir系リン光材料を用いることにより、緑色発光で19%<sup>1)</sup>、赤色発光で7%<sup>1)</sup>、青色発光で1%<sup>1)</sup>に達しているが、外部量子収率(η<sub>ex</sub>)が報告されているが、これは光取り出し効率が~20%であることを考慮した際、内部量子収率(η<sub>int</sub>)が緑色発光においてほぼ~100%に到達していることを示唆している<sup>1)</sup>。この様に、有機金属リン光材料を用いた有機発光ダイオード(OLED)は、現在、内部量子効率が100%に迫る究極の発光効率を実現した。本面では、Ir系リン光材料の光励起・失活過程の基礎についてEL過程との相関から述べる。

## 1.2 Ir系リン光材料

図3に一般的な有機分子のエネルギー状態図を示す。通常、光励起下においては、S<sub>1</sub>(基底状態)からS<sub>1</sub>(一重項励起状態)への光吸収が生じ、基底状態に戻る際に放射される光を蛍光(fluorescence)といい、スピンが内部磁場効果により反転し三重項励起状態へ遷移し、そこから放射失活して基底状態へ戻る過程をリン光(phosphorescence)と言う。リン光は、励起寿命が長い

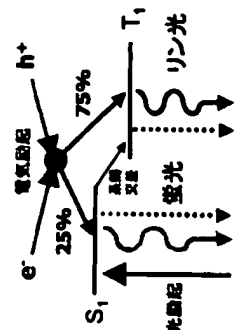
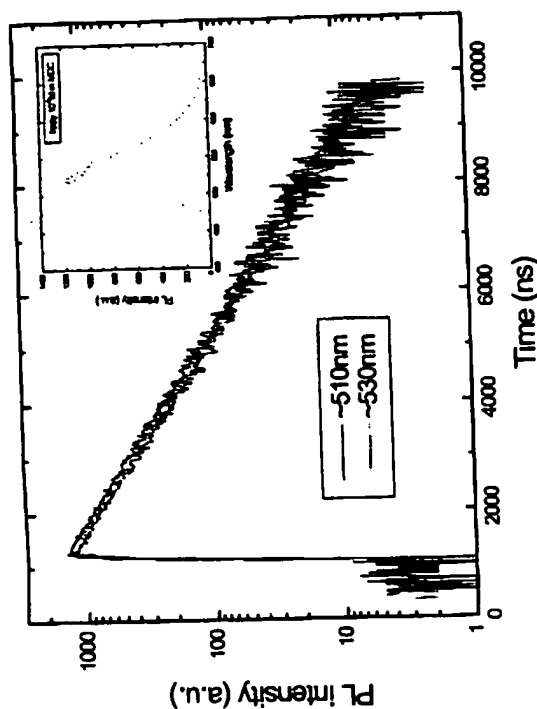


図3 有機分子のエネルギー状態図とリン光の生成

いため、通常、結合する強い熱失活プロセスの存在のために、室温では観測されない弱点がある。そのため、三重項励起子を利用することは、通常、有機ELにおいては高い発光効率を期待することができない。三重項を用い、高い発光効率を得られることは、原理的には1960年代から分かってきたことであるが<sup>1)</sup>、実際には、室温においては高いリン光量子収率を有する化合物を単純な結合多環芳香族から見つけ出すことは困難である。例えば、リン光物質として代表的な化合物としてBenzophenone (BP) 誘導体がある。BPは蛍光を示さないことから、系間 crossing の速度定数は $k_{nr} \sim 10^9 s^{-1}$ 程度の高い値を有し、 $\phi_{nr} \sim 100\%$ を意味する。ここで77Kの測定から、BPのリン光の量子収率は0.90、三重項励起状態の励起寿命は $6 \times 10^{-7} s$ であり、リン光の速度定数は $k_r \sim 150$ 、三重項無放射失活の速度定数は $k_{nr} \sim 20 s^{-1}$ が得られる<sup>1)</sup>。ここで、 $k_r$ の値は温度により、

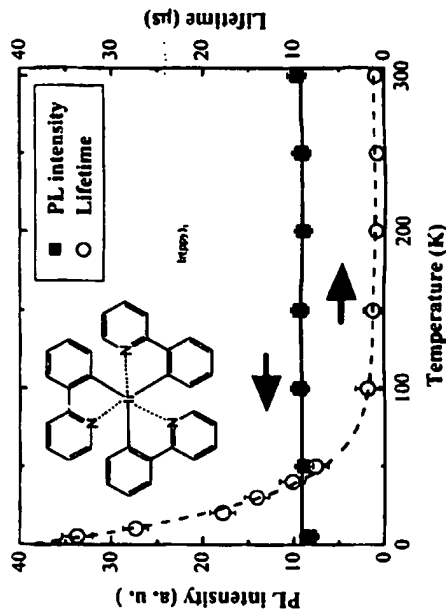
図4 ジクロロメタン中におけるIr(ppy)<sub>3</sub>のリン光寿命とリン光スペクトル

あまり変化しないが、 $k_{nr}$ は温度と共に増加し、25℃では、 $k_{nr} \sim 10^4$ の値を有する。従って、室温では事実上リン光は観測されないことになる。さらに有機ELデバイスとして考えた場合、仮に低温にすることでリン光の量子収率が低い場合でも、リン光寿命がms～秒オーダーの長い値を有するために、EL過程において、励起状態の飽和や三重項-三重項消滅(Triplet-triplet annihilation)が活発に生じてしまう問題点がある。つまり、室温において、たとえリン光量子収率が高くても、励起寿命が長い限りデバイスとしては使えないことになる。実際、1990年において、筆者らは、Benzophenone (BP) 誘導体を発光材料に用いてEL発光を観測しているが、発光が極低温に限られていること、また、励起状態の飽和現象を観測している<sup>100)</sup>。一方、Ir, Ptなどの有機金属化合物は、室温においても非常に強いリン光を示す。これは、Ir原子による分子内の強いスピリン-軌道相互作用(L-S coupling)のために、系間交差の速度定数が速いことに加え、三重項励起状態の禁制遷移が緩和され、放射失活過程の速度定数が比較的大きいことに起因する。図4にジクロロメタン中のIr(ppy)<sub>3</sub>の発光スペクトルを示す。発光は520nmを中心としたブロードな発光を示し、発光寿命は波長に大きく依存せず $\sim 3 \mu s$ の値を有する。この発光は、MLCT (Metal to ligand charge transfer)の三重項状態からの放射遷移であり、Irの重原子効果による強い振動が放射遷移を可能にしている。

固体状態において効率的なリン光発光を得るためには、温度消光を防ぐために蛍光材料と同様にゲスト-ホスト型の分散構造が必要である。Ir(ppy)<sub>3</sub>の場合、 $\sim 15 \text{ wt\%}$ 以上の濃度において顕著な温度消光が観測されるが、蛍光材料と比べて温度消光が起きる濃度は高めである。これは、一つには、分子形状が球形に近いために、分子間相互作用が弱いものと考えられる。また、高効率を得るためにホスト材料の選択は重要であり、ゲスト分子よりも大きな三重項エネルギーを有することがエネルギー閉じ込めの観点から必須である。現在、三重項励起子の閉じ込め効果、耐久性、bipolarキャリア輸送性の観点からCBP(4,4'-dicarbazolyl-1,1'-biphenyl)<sup>101)</sup>がホスト材料として多用されている。

### 1.3 Ir(ppy)<sub>3</sub>のPL機構(1)：低温におけるIr(ppy)<sub>3</sub>の特異な発光特性<sup>102)</sup>

一般的に芳香族有機化合物は、低温になるに従い励起子の非放射失活過程が抑制されるため、発光強度の増大と共に発光寿命の増大が見られる。同様にS<sub>1</sub>からT<sub>1</sub>への系間交差(ISC)の大きな材料では、低温下においてリン光発光が観測される。一方、図5にCBP中にIr(ppy)<sub>3</sub>を分散した系におけるPL発光強度と寿命の温度依存性を示すが、この様にPL強度は温度依存性を全く示さず、発光寿命はT $\sim 50 \text{ K}$ 以下になると急激に長くなる特異な現象が観測される。この原因として二つのメカニズムが考えられる。①ゲスト材料であるIr錯体とホスト材料であるCBPの三重項エネルギー単位の相互作用(back energy transfer)が原因である。②Ir化合物の内部失活の特

図5 CBP中にIr(ppy)<sub>3</sub>を分散した系におけるPL発光強度と寿命の温度依存性

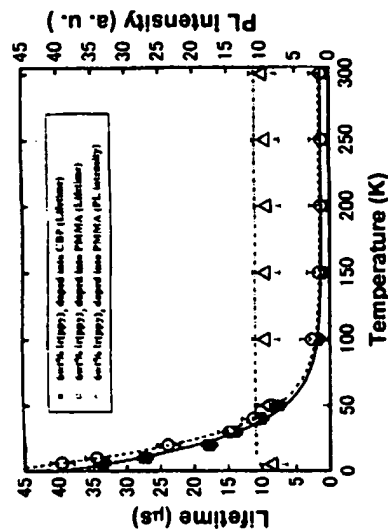


図8 PMMA中にIr(ppy)<sub>3</sub>を分散した分散膜におけるPL発光強度と寿命の温度依存性

性であり、Ir化合物の複数の三重項励起状態からの放射遷移確率もしくは項間交差速度に温度依存性があるため発光寿命が変化する、などのメカニズムが考えられる。そこで、これらのメカニズムを検証するためにPMMAにIr(ppy)<sub>3</sub>を6 wt%ドープして、りん光寿命とPL強度の温度依存性を測定した。PMMAは光学的に不活性媒体であり、Ir(ppy)<sub>3</sub>との間でエネルギー移動を生じないメリットがある。図8は、Si基板上にスピコンコート法で薄膜を作製し、温度を5～300Kまで変化させストロークカメラを用いてPL減速スペクトルを測定した結果である。興味深いことに、CBPをホストにした場合と同様に、Ir(ppy)<sub>3</sub>のPL強度は温度依存性を示さないのに対し、発光寿命はT=50K以下において顕著な温度依存性を示した。このことから、PL強度と発光寿命の異なる温度特性は、Ir(ppy)<sub>3</sub>の内部失活の特性であると結論できる。

#### 1.4 PL絶対量子収率の測定と温度依存性<sup>10)</sup>

PL強度が温度依存性を示さないことは、 $\eta_{\text{ex}} \sim 100\%$ を示唆している。そこで、Ir結体の $\eta_{\text{ex}}$ を求めるために、球分球を用いたIr結体の絶対発光量子収率( $\eta_{\text{ex}}$ )の結果を図7に示す。CBP中に緑色発光結体Ir(ppy)<sub>3</sub>を2～80 wt% (1.5～75 mol%)ドープした薄膜(100 nm)の $\eta_{\text{ex}}$ 及び $\tau_{\text{ex}}$ のドープ濃度依存性を測定したところ、2 wt%及び6 wt%時それぞれ $\eta_{\text{ex}} = 97 \pm 2\%$ 、 $92 \pm 3\%$ が得られ、実際に $\eta_{\text{ex}}$ が $\sim 100\%$ に近い値であることが確認された。更に6 wt%時に赤色発光結体BtpIr(acac)では $\eta_{\text{ex}} = 51 \pm 1\%$ が得られ、OLEDの $\eta_{\text{ex}}$ から予想される発光効率と良好な一致を示した。つまり、BtpIr(acac)は何れの温度域においても三重項レベルからの温度に依存しない熱失活過程を有することがわかった。よって、赤色りん光は材料の最適化により、更

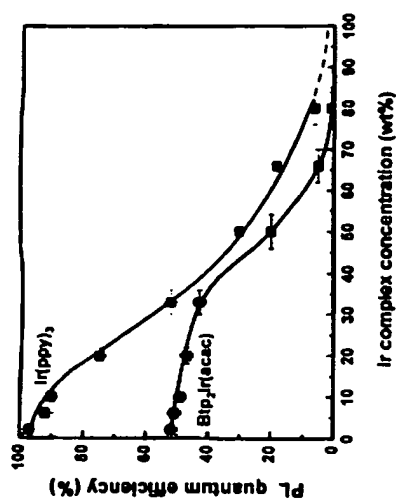


図7 CBP中におけるIr(ppy)<sub>3</sub>とBtpIr(acac)のPL絶対量子収率の温度依存性

にEL効率を2倍向上できる可能性がある。

いずれの結体もドープ濃度の増大と共に顕著な $\eta_{\text{ex}}$ の減少が観察されたが、この効率減少に対しIr(ppy)<sub>3</sub>の $\eta_{\text{ex}}$ は $k_{\text{ex}}$ 、非放射速度定数( $k_{\text{nr}}$ )、濃度消光速度定数( $k_{\text{co}}$ )を用いて(1)

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{ex}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{co}}} \quad (1)$$

$$k_{\text{co}} = \frac{1}{\tau_{\text{ex}}} \left( \frac{R_1}{R} \right)^2 \quad (2)$$

式のように表すことができる。各濃度における $\eta_{\text{ex}}$ と $k_{\text{ex}}$ ( $\sim 7.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )の値より $k_{\text{co}}$ を算出した(ここで $k_{\text{ex}}$ は $k_{\text{nr}}$ に比べて十分

小さいと仮定)。得られた $k_{\text{co}}$ に対し、結体のmol%から求めた平均分子間距離とForster型エネルギー移動の式(2)を用いてfittingを行ったところ、実験値との良好な一致が見られ、CBP膜中のIr(ppy)<sub>3</sub>の濃度消光境界距離は $R = 1.32 \text{ nm}$ と見積られる。

#### 1.5 Ir(ppy)<sub>3</sub>の三重項励起状態の閉じ込めと激発過程<sup>11)</sup>

りん光物質を発光材料に用いる場合、高効率発光を得るためにはホスト分子による三重項レベルの閉じ込めに注意しなければならない。しかしながら高効率発光をOLEDデバイスで得るためには、ホスト材料に対してのみではなく両結合サイトとなっている界面近傍、すなわち発光層と隣接するホールもしくは電子輸送層の三重項レベルに十分な注意を払う必要がある。一般にITO/ $\alpha$ -NPD/Ir(ppy)<sub>3</sub>、CBP/BCP/Alq<sub>3</sub>/MgAgなどの $\alpha$ -NPDをホール輸送層に用いたデバイス構成においては発光効率が $\sim 12\%$ 程度に留まっているのに対し、ホール輸送層にTPD(4,4'-bis(N-(p-tolyl)-N-phenyl-amino)biphenyl)系のジアミン誘導体を用いると倍かながら発光効率が向上する場合が多い。これはTPDの三重項レベルに比べ $\alpha$ -NPD(4,4'-bis(N-(1-naphthyl))-

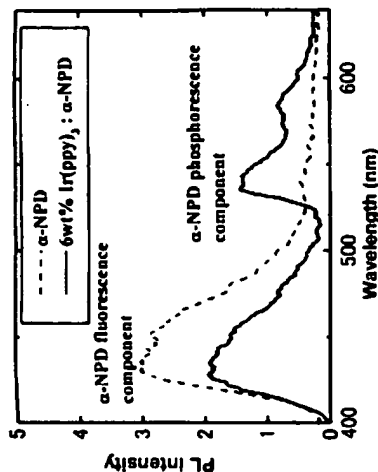


図8 T=5 Kにおける $\alpha$ -NPDと6 wt%-Ir(ppy)<sub>3</sub>: $\alpha$ -NPD膜のPLスペクトル

N-phenyl-amino)biphenyl]の三重項単位の方が10nm程度長波長側に存在し励起子の閉じ込めが不十分であるため、ホール輸送層の三重項単位へ励起エネルギーが移動し、そこで非放射失活し発光効率に至ったと考えられる。このことも実験的に確かめるためSi基板上にIr(ppy)<sub>3</sub>を6wt%ドープした $\alpha$ -NPD薄膜(50nm)を製作し、温度を5~300Kまで変化させストロークカメラを用いてPL透過スペクトルを測定した。また比較のためにホスト材としてTPD, CBP, TRZ (トリアジン誘導体)についても検討した。

図8に $\alpha$ -NPD膜及びIr(ppy)<sub>3</sub>を6 wt%ドープした $\alpha$ -NPD膜におけるT=5 K時のPLスペクトルを示す。540nm近傍の発光はIr(ppy)<sub>3</sub>ではなく $\alpha$ -NPDのりん光成分である。実線はIr(ppy)<sub>3</sub>をドープした $\alpha$ -NPD膜における発光スペクトルを示すがIr(ppy)<sub>3</sub>は全く発光を示さなかった。更にホストである $\alpha$ -NPDからの発光成分は未ドープ膜に比べ、弱い光強度が減少し、中層膜と比べてもPL寿命が短くなった(〜1.5ns)。これは390~430nmに $\alpha$ -NPDの発光とIr(ppy)<sub>3</sub>の吸収に重なりがあることからIr(ppy)<sub>3</sub>へ一重項励起エネルギーが移動したためであると考えられる。ここで一番顕著なのは図4から理解されるようにIr(ppy)<sub>3</sub>をドープした $\alpha$ -NPD膜の方が $\alpha$ -NPDのりん光成分が強くなることである。これは $\alpha$ -NPDの一重項単位からIr(ppy)<sub>3</sub>の一重項単位へエネルギー移動した後、Ir(ppy)<sub>3</sub>の一重項単位から三重項単位へ重原子効果により100%項間交差し生成された三重項励起子が、再び $\alpha$ -NPDの三重項単位へほぼ100%の効率でエネルギー移動していると考えられる。そのため、 $\alpha$ -NPD単層に比べIr(ppy)<sub>3</sub>をドープした $\alpha$ -NPDのりん光が強くなり、またIr(ppy)<sub>3</sub>が発光しないことと結論できる。

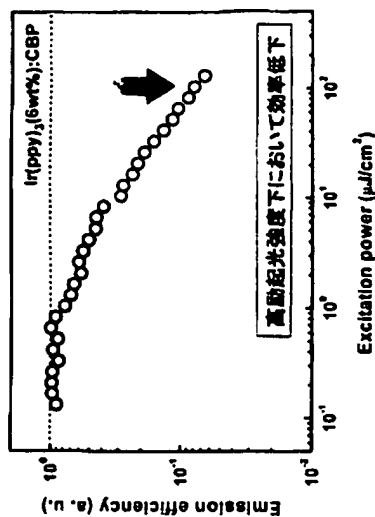


図9 Ir(ppy)<sub>3</sub>(6wt%):CBP薄膜の光励起下でのPL効率の励起強度依存性  
(励起: 窒素ガスレーザー (337nm))

#### 1.6 高強度励起光下におけるIr(ppy)<sub>3</sub>:CBP共蒸着膜の光特性<sup>10)</sup>

リン光OLEDは、三重項励起子からの発光を利用することによりほぼ100%の内部量子収率が得られるが、高電流密度下においては顕著な発光効率の低下が観測されている。その要因として、三重項励起子間でのT-T annihilation(TTA)による失活を提案してきた。ここでは、Ir(ppy)<sub>3</sub>をドープした有機薄膜層の光励起下におけるPL効率を測定し電流励起下でのEL効率の比較から三重項励起子失活のメカニズムについて議論する。ホスト材料としてCBPを用い、Ir(ppy)<sub>3</sub>を6 wt%ドープした層をガラス基板上に真空蒸着により100nm成膜し、N<sub>2</sub>ガスレーザー(波長337nm)による光励起時の発光スペクトル及び発光強度の励起光強度依存性の結果を図9に示す。その結果、励起強度(P<sub>ex</sub>)の上昇に伴いIr(ppy)<sub>3</sub>の $\eta_{\text{ex}}$ が減少すること、また、CBPホストの発光が出現することがわかった。また、何れの光強度下においてもAmplified Spontaneous Emission (ASE)に基づく発光は観測されなかった。

図10にはIr(ppy)<sub>3</sub>:CBP薄膜のPL透過現象の励起強度依存性を示す。励起強度の増大に伴い、減衰曲線はsingle exponentialから大きく外れることがわかった。この依存性は、従来のT-T annihilationのモデルでは説明ができずFörster型のエネルギー移動で説明が可能である。このことは、三重項同士の励起子失活が、Förster型のエネルギー移動を介して生じていることを意味している。

よって運ばれてきた電子と再結合すると考えられる (図11)。一方、ゲスト濃度が低い場合は、HTL/発光層界面においてゲスト分子へのホール注入サイトが減少するために、ホールがゲスト分子のHOMOレベルに注入できず、逆に電子注入がHTL内部に生じてしまい、HTL内でも励起子生成が生じってしまうことを意味している。CBPをホストとしたデバイス構造においても同様の発光スペクトルのゲスト分子濃度依存性が見られ、Directな電荷再結合過程と励起子生成がリン光デバイスの特徴的な過程である。現在、高効率発光が得られているリン光デバイスでは、キャリアトラップ機構による励起子生成を軽視している場合が多い。

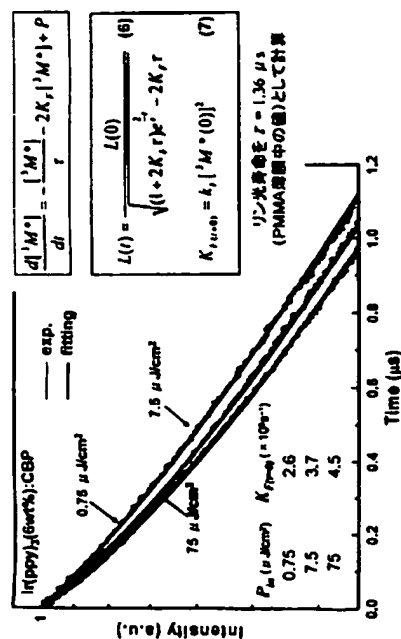


図10 Ir(ppy)3:CBP膜における過渡PL曲線の励起強度依存性

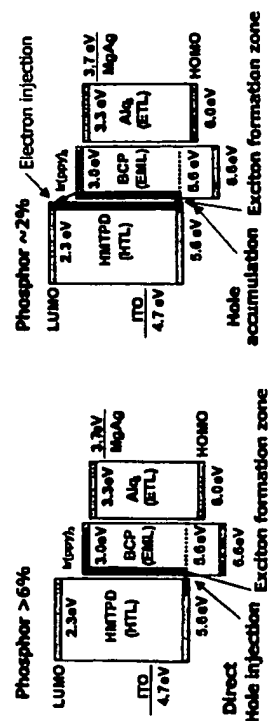


図11 有機リン光EL素子におけるキャリア注入機構

## 1.7 Direct exciton形成機構

有機ELにおける励起子生成過程には、大きく分けて2種類に分類できる。①ホストで励起子が生成されゲスト分子にエネルギー移動する過程と②ゲスト分子でダイレクトにキャリア再結合・励起子生成が生じる場合の二つに大別することができる。Ir(ppy)3の濃度を変化させた場合、EL発光スペクトルは、ゲスト分子の濃度に依存して大きく変化する。通常、①の機構が働いている場合、濃度の減少と共に、ホスト材料の発光が見られるが、リン光デバイスの場合、ホール輸送材料 (HTL) の発光が強くなっていく様子が現れる。このことは、ゲスト分子の濃度が高い場合は、HTLからゲスト分子のHOMOレベルにホール注入がダイレクトに生じ、ホストに

## 文献

- 1) M. Pope and C. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers" (Oxford Science Publications)
- 2) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 904 (2000)
- 3) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamanaky, M. E. Thompson and R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1622 (2001)
- 4) C. Adachi, Raymond C. Kwong, Peter Djurovich, Vadim Adamovich, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson and Stephen R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2032 (2001)
- 5) S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuki, H. Kita, T. Tazuke, and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 569 (2003)
- 6) R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2422 (2003)
- 7) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 90, 5048 (2001)
- 8) C. Adachi, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 8, 1077 (2002)
- 9) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" University Science Books
- 10) M. Morikawa, C. Adachi, T. Tazuke, and S. Saito, 51st Fall Meeting, Jpn. Soc. Appl. Phys., Paper 28a-PB-8 (1990)
- 11) S. Hoshino and H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 224 (1996)
- 12) C. Adachi, R. C. Kwong, and S. R. Forrest, *Organic Electronics*, 2, 37 (2001)
- 13) K. Goushi, H. Sasabe and C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.*, (submitted)
- 14) Y. Kawamura, H. Sasabe and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, (submitted)
- 15) K. Goushi, H. Sasabe and C. Adachi, *J. Appl. Phys.*, (submitted)
- 16) Y. Kawamura, H. Sasabe and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, (submitted)

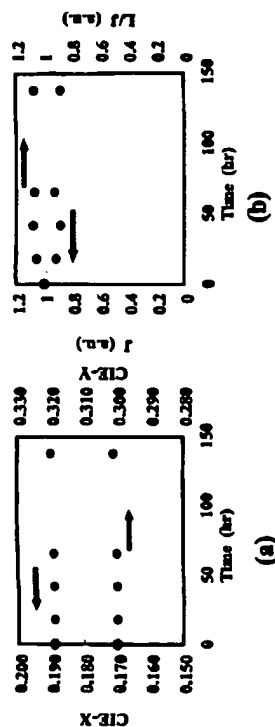


図2 105℃保存試験結果  
(a)色度の変化 (b)電流注入性と効率ηの変化

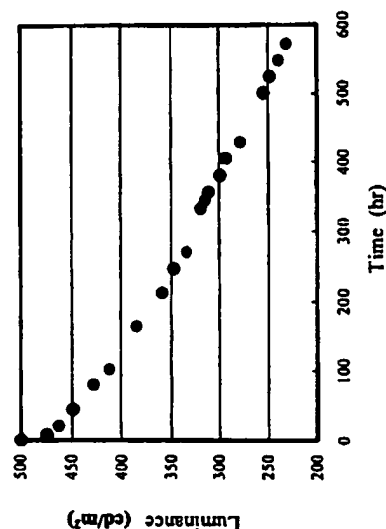


図3 85℃駆動時の輝度劣化

100時間以上保持しても、色変化、効率劣化のないことが確認できた。また、85℃駆動では、初期輝度500cd/m<sup>2</sup>で半減寿命500時間以上を実現した。図3に85℃駆動試験の結果を示す。

### 1.3.2 青色ホスト材料の改良

青ホスト材料の改良による性能向上に関して、ドーパントにBD-102を使用した場合の結果を表2にまとめた。

青色ホスト材料をBH-120から次世代材料「BH-140」に変更すると、初期性能は、輝度の電流効率が12.4cd/A、電力変換効率5.8lm/W、外部量子収率6.3%、色度は(0.165, 0.300)であった。このように、ホスト材料のBH-120からBH-140への変更により、効率が約20%向上した。

一方、BH-140を用いた場合の寿命は、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>で8600時間となり、BH-120と

表2 エリアカラー用青色発光材料の性能  
(ドーパントは、BD102を使用)

ホスト	色度	効率	半減寿命 @L <sub>50</sub> =100cd/m <sup>2</sup>
BH-120	(0.17, 0.33)	10cd/A	4,500hr
BH-140	(0.17, 0.30)	12cd/A	8,600hr
NBH	(0.17, 0.30)	12cd/A	21,000hr

表3 フルカラー用青色発光材料の性能  
(ドーパントは、BD62を使用)

ホスト	色度	効率	半減寿命 @L <sub>50</sub> =100cd/m <sup>2</sup>
BH-120	(0.16, 0.17)	5.4cd/A	1,100hr
BH-140	(0.15, 0.15)	5.9cd/A	1,900hr
NBH	(0.15, 0.15)	5.9cd/A	7,000hr

比較するとほぼ2倍の長寿命化が達成できた。

さらに、青色ホスト材料BH-140の分子構造を徹底的に見直すことにより、さらに長寿命な新しい青色ホスト材料（以下、NBHと省略）の開発に成功した。BH-140から新しい青色ホスト材料NBHに変更することにより、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>半減寿命2万1000時間となり2倍以上の長寿命化を達成することができた。

### 1.3.3 フルカラー用純青材料

フルカラーディスプレイを実現するためには、ドーパントBD-102の色度では不十分であり、より短波長のドーパントが必要となる。ドーパントの構造を改良した結果、純青ドーパントとして「BD-052」を見出した。BD-052を用いた場合の青色ELの性能を表3にまとめた。

このドーパントはホストがBH-120の時代に開発されたものである。BH-120を用いた場合、(0.156, 0.165)という色度で、輝度の電流効率が5.39cd/A、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>で半減寿命は1100時間であった。

ホスト材料をBH-120からBH-140に変更することにより、高効率化、長寿命化を達成できる。具体的には、色度が(0.15, 0.15)で、輝度の電流効率は5.86cd/A、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>での半減寿命1900時間となり、2倍の長寿命化を実現している。

さらに、新青色ホスト材料NBHの場合には、1900時間だった半減寿命がさらに7000時間となり、BH-140の寿命に対して3倍以上の長寿命化を達成できた。

このフルカラー用青色材料の長寿命化の実現により、材料性能では中小型テレビが実現できるレベルに到達したとされている。



## 1.4 青色以外の発光材料の開発

次に、青色以外の各色の発光材料の開発状況について紹介する。

この開発の考え方のポイントは、非常に長寿命で高効率な青色ホスト材料と新しいドーパント材料を組み合わせ、青色以外の色で高効率、長寿命の有機EL素子を実現するというコンセプトである。ドーパント材料としては、上述の純青以外に、緑色、黄色、赤色ドーパントを開発した<sup>1)</sup>。

## 1.4.1 緑色

2003年に緑色材料に関して極めて大きな進歩があったので紹介する。

青色材料の寿命が大幅に改良されてきたことに伴い、従来使用されてきたAlqをホストとした緑色材料の寿命がフルカラー用としてみた場合には不足するという問題が顕在化してきた。また、Alqはホールが入ると劣化すると考えられており、Alqをホストとして用いる限りこれ以上の長寿命化は困難であると考えられる。

そこで、我々の開発した長寿命青色ホスト材料を使用した緑色ELを実現するという考えの下で、緑色ドーパントの開発に取り組んだ。このような考え方で開発を進めた結果、我々はフルカラー用の新しい緑色ドーパント材料の開発に成功し、青色ホストとの組合わせで、従来品緑色を大きく上回る高効率、長寿命を達成することができた。青色ホストとしてBil-140を使用した場合には、輝度の電流効率は19cd/A、半減寿命は、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>で2万6000時間、色度が(0.32, 0.62)であった。Alq:クマリンによる緑色と性能を比較すると、当社評価で、効率は1.6倍以上、寿命に関しては5倍以上という大幅な改良を達成することができた。

## 1.4.2 赤色

赤色材料は、ホスト材料から赤ドーパントへはエネルギー移動効率が小さい、すなわち発光効率が低いという大きな問題がある。また、ドーパントを高濃度に添加すると消光し、かえって発光効率が低くなる。また、ドーパントが電荷の移動トラップとなり、駆動電圧が高くなるという問題もあった。

そこで、蛍光の量子効率の高い縮合芳香環系の化合物を活用し、立体的にかき高い置換基を利用して濃度消光を抑制するという考えで開発を進めた結果、高濃度添加が可能な新しい赤色ドーパント「RD-001」を見いだした。なお、この赤色ドーパント「RD-001」は疎石油産業活性化センターの技術開発事業の中で開発されたものである。

このドーパントは、高濃度ドーピング時にドーパント間の電荷輸送が可能となり、従来の赤色材料Alq:DCMと比べると、大幅な低電圧化を実現できた。実際、輝度100cd/m<sup>2</sup>の時の駆動電圧はAlq:DCMの場合7-8Vであるのに対して、Alq:RD-001では4Vであった。なお、この時の色度は(0.64, 0.36)であり、ホスト材料Alqに対してRD-001の濃度は21wt%と濃度の高い条件下

で実現できた。また、輝度100cd/m<sup>2</sup>の場合の効率は、電流効率が3.0cd/A、発光効率が2.1lm/Wとなる。半減寿命は、初期輝度が500cd/m<sup>2</sup>で1万時間以上を達成している。

## 1.4.3 橙 色

ドーパントRD-001を用いて、ホスト材料をAlqから青色ホスト材料に変更することにより、橙色の発光を得ることができる。すなわち、この赤色ドーパントは青色ホストからでもエネルギー移動が可能になっている。

ホスト材料がBil-120の場合、色度は(0.56, 0.43)、輝度の電流効率が11cd/A、発光効率5.2lm/W、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>の時の半減寿命は1万9000時間であった。ホストをBil-140に変更することにより、電流効率は13cd/Aとなり、効率が向上した。寿命も3万4000時間となり、大幅な長寿命化を達成した。

## 1.4.4 混合ホスト

次に、赤色性能をさらに向上させるために、混合ホストを検討したので紹介する<sup>2)</sup>。

RD-001に関して1.4.2, 1.4.3項で述べたように、ホストがAlqの場合、高効率な赤色EL素子が、一方青色ホスト材料の場合には、非常に長寿命な橙色EL素子が実現できている。そこで、Alqと青色ホスト材料を混ぜた混合ホスト系を作り、これに赤色ドーパントをドーピングすると、高効率かつ長寿命な赤色EL素子を実現できるのではないかと考えた。ここでは、混合比がAlq:Bil-140=2:7:1の場合の結果を表4にまとめる。

まず、色度に関しては、ホストがAlq単独の場合の色度(0.64, 0.36)とほとんど同じ(0.63, 0.37)の赤色素子が実現できている。一方、効率は青ホストの混合により向上した。実際、ドーピング濃度が約20wt%の性能を比較すると、ホスト材料がAlq単独の場合は3.5cd/Aだった電流効率が、青色ホスト材料を混ぜた場合には5.2cd/Aまで上がっている。さらに、この青色ホストを混合することで大幅に長寿命化する効果があることもわかった。図4に一例を示すが、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>でドーピング濃度が7wt%の場合、1万時間を経過しても初期の70%の輝度を確保している。

以上の結果より、Alqに青色ホスト材料を混ぜることで、色度を大きく変えることなく、高効率化、長寿命化できることがわかった。

## 1.4.5 黄 色

青色ホストと黄色ドーパントYD-103の組合せで、極めて長寿命な黄色ELを得ることができる。青色ホストが、Bil-120, Bil-140の場合に、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>での半減寿命はそれぞれ1万6000時間、3万2000時間以上であった。

### (CMCテクニカルライブラリー) 発行にあたって

弊社は、1961年創立以来、多くの技術レポートを発行してまいりました。これらの多くは、その時代の最先端情報を企業や研究機関などの法人に提供することを目的としたもので、価格も一般の理工書に比べて遥かに高価なものでした。

一方、ある時代に最先端であった技術も、実用化され、応用展開されるにあたって普及期、成熟期を迎えていきます。ところが、最先端の時代に一流の研究者によって書かれたレポートの内容は、時代を経ても当該技術を学ぶ技術書、理工書としていささかも遜色のないことを、多くの方々が指摘されています。

弊社では過去に発行した技術レポートを個人向けの廉価な普及版 (CMCテクニカルライブラリー) として発行することとしました。このシリーズが、21世紀の科学技術の発展にいささかでも貢献できれば幸いです。

2000年12月

株式会社 シーエムシー出版

### 有機EL技術と材料開発

(B0922)

2004年 5月31日 初版 第1刷発行

2010年 5月21日 普及版 第1刷発行

監修 佐藤 佳晴

発行所 辻 賢司

発行所 株式会社 シーエムシー出版

東京都千代田区内神田1-13-1 豊島屋ビル

電話 03 (3293) 2061

<http://www.cmcbooks.co.jp>

Printed in Japan

(印刷 倉前印刷株式会社)

© Y. Sato, 2010

定価はカバーに表示してあります。

落丁・鼠丁本はお取替えいたします。

ISBN978-4-7813-0211-9 C3054 ¥4200E

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複製 (コピー) することは、法律で認められた場合を除き、著作権者および出版社の権利の侵害となります。

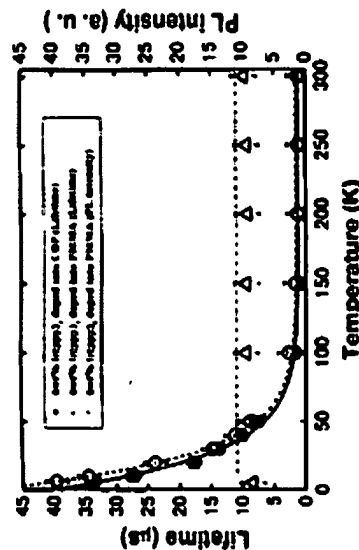


図6 PMMA中にIr(ppy)<sub>3</sub>を分散した分散膜におけるPL発光強度と寿命の温度依存性

性であり、Ir化合物の複数の三重項励起状態からの放射遷移確率もしくは項間交差速度に温度依存性があるため発光寿命が変化する、などのメカニズムが考えられる。そこで、これらのメカニズムを検証するためにPMMAにIr(ppy)<sub>3</sub>を6 wt%ドープして、りん発光寿命とPL強度の温度依存性を測定した。PMMAは光学的に不活性媒体であり、Ir(ppy)<sub>3</sub>との間でエネルギー移動を生じないノリットがある。図6は、Si基板上にスピニング法で薄膜を作製し、温度を5～300 Kまで変化させたストロークカメラを用いてPL減速スペクトルを測定した結果である。興味深いことに、CBPをキャストにした場合と同様に、Ir(ppy)<sub>3</sub>のPL強度は温度依存性を示さないのに対し、発光寿命はT<50 K以下において顕著な温度依存性を示した。このことから、PL強度と発光寿命の異なる温度特性は、Ir(ppy)<sub>3</sub>の内部失活の特性であると結論できる。

#### 1.4 PL絶対量子収率の測定と温度依存性<sup>20)</sup>

PL強度が温度依存性を示さないことは、 $\eta_{\text{rel}}$ ~100%を示唆している。そこで、Ir-宿主の $\eta_{\text{rel}}$ を求めるために、標準膜を用いたIr-宿主の絶対量子収率( $\eta_{\text{abs}}$ )の結果を図7に示す。CBP中に青色発光体Ir(ppy)<sub>3</sub>を2~80 wt% (1.5~75 mol%)ドープした薄膜(100 nm)の $\eta_{\text{rel}}$ 及び $\eta_{\text{abs}}$ のドープ濃度依存性を測定したところ、2 wt%及び6 wt%時それぞれ $\eta_{\text{rel}}$ =97±3%、92±3%が得られ、実数に $\eta_{\text{abs}}$ が~100%に近い値であることが確認された。更に6 wt%時に青色発光体BisIr(acac)では $\eta_{\text{rel}}$ =51±1%が得られ、OLEDの $\eta_{\text{abs}}$ から予想される発光効率とほぼ一致を示した。つまり、BisIr(acac)は何れの温度域においても三重項レベルからの温度に依存しない損失過程を有することがわかった。よって、青色りん発光材料の最適化により、更

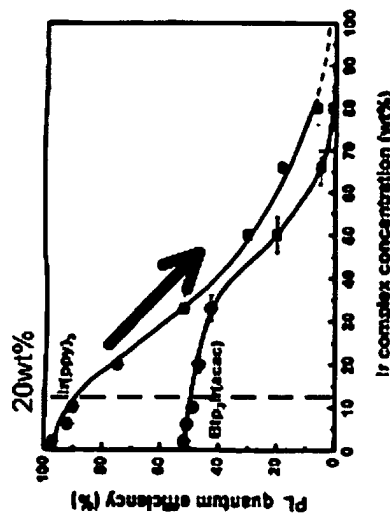


図7 CBP中におけるIr(ppy)<sub>3</sub>とBisIr(acac)のPL絶対量子収率の濃度依存性

にPL効率を2倍以上できる可能性がある。

いずれの宿主もドープ濃度の増大と共に顕著な $\eta_{\text{rel}}$ の減少  
 $\eta_{\text{rel}} = \frac{k_{\text{rel}}}{k_{\text{rel}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{sc}}}$  (1)  
 が観察されたため、この効率減少に対しIr(ppy)<sub>3</sub>の $\eta_{\text{rel}}$ は $k_{\text{rel}}$

非放射消滅定数( $k_{\text{nr}}$ )、濃度消滅定数( $k_{\text{sc}}$ )を用いて(1)

式のように表すことができる。各濃度における $\eta_{\text{rel}}$ と $k_{\text{nr}}$ ( $\sim 7.5$   
 $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )の値より $k_{\text{sc}}$ を算出した(ここで $k_{\text{sc}}$ は $k_{\text{nr}}$ に比べて十分  
 小さいと仮定)。得られた $k_{\text{sc}}$ に対し、宿主のmol%から求めた平均分子間距離とForster型エ

$$k_{\text{sc}} = \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2)$$

In order to obtain the  $\eta_{\text{abs}}$  of an Ir complex, the results of the absolute emission quantum yield ( $\eta_{\text{rel}}$ ) of an Ir complex-doped film by using an integrating sphere are shown in FIG. 7. Dependency on the doping concentration of  $\eta_{\text{rel}}$  and  $\eta_{\text{abs}}$  of a thin film (100 nm), which was obtained by doping 2 to 80 wt% (1.5 to 75 mol%) of a green emitting complex Ir(ppy)<sub>3</sub> in CBP, was measured. As a result, at doping concentrations of 2 wt% and 6 wt%,  $\eta_{\text{rel}}$  of 97 ± 2% and 92 ± 3% were respectively obtained. It was confirmed that  $\eta_{\text{abs}}$  was actually close to 100%.